

# BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

# **® Offenlegungsschrift** <sub>(0)</sub> DE 196 03 293 A 1



D 06 P 1/44 D 06 P 3/79 A 01 K 91/12 C 08 L 23/06 C 08 L 33/02 C 08 L 33/08 C 08 L 33/10

C 08 L 93/00



## **DEUTSCHES PATENTAMT**

196 03 293.8 Aktenzeichen: 30. 1.96 Anmeldetag:

Offenlegungstag:

8. 8.96

// C09D 133/00,5/22,C09K 11/06,11/08,C09B 67/20,B01F 17/00,C09B 69/10,47/04,1/00,48/00,29/00,7/00,25/00,57/04, 19/02, 3/02,5/62,57/00,3/14,C08K 5/05,5/16,C08F 20/10

30 Unionspriorität: 32 33 31

02.02.95 JP 7-37637

(71) Anmelder:

Kureha Kagaku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP; Kureha Gosen K.K., Tochigi, JP

(74) Vertreter:

Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 81925 München

(72) Erfinder:

Mizuno, Toshiya, Tsuchiura, Ibaraki, JP; Ohashi, Kazuaki, Tochigi, JP; Sunaga, Yosio, Tochigi, JP

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt

- (5) Farbstoffzusammensetzung für eine Angelschnur und Angelschnur, die mit einer solchen beschichtet ist
- Die Erfindung betrifft eine Farbstoffzusammensetzung für eine Angelschnur, umfassend

Ein wäßriges Medium;

ein Pigment;

ein Polymer auf Acrylsäurebasis, ein Polymer auf Methacrylsäurebasis oder eine Mischung davon mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von -40°C bis -10°C und ein Terpentinharzderivat.

wobei das Gewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem Polymer auf Acrylsäurebasis, dem Polymer auf Methacrylsäurebasis, oder der Mischung davon, in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1 liegt, und der Gesamtgehalt an dem Polymer auf Acrylsäurebasis, dem Polymer auf Methacrylsäurebasis, oder der Mischung davon, und dem Terpentinharzderivat im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsanteil des Pigmentes, liegt. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Angelschnur, die mit der obengenannten Farbstoffzusammensetzung gefärbt ist. Eine solche Angelschnur zeigt eine gute Sichtbarkeit, Farbechtheit, Gleiteigenschaften usw.

# DE

DE 196 03 293 A1

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Farbstoffzusammensetzung für eine Angelschnur und eine Angelschnur, die mit der Farbstoffzusammensetzung beschichtet ist, und insbesondere eine Farbstoffzusammensetzung, die zum Färben einer Angelschnur aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen geeignet ist, und eine Angelschnur, die mit einer solchen Farbstoffzusammensetzung beschichtet ist.

Verschiedene Materialarten sind für die Herstellung von Angelschnüren entwickelt und verwendet worden. Im Zusammenhang mit den sehr fortschrittlichen Fischereitechniken besteht ein zunehmender Bedarf an Angelschnüren, die sehr gute Eigenschaften aufweisen. Deshalb besteht in neuerer Zeit die Tendenz, ein ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Angelschnüren in großem Umfang zu verwenden.

Eine Angelschnur, die sich aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufbaut, zeigt eine hohe Festigkeit und eine niedrige Dehnbarkeit. Wird die Angelschnur deshalb als eine Leine in einer Wurfangel (Dotsukishikake) verwendet, dann kann ein Fischer die genaue Lottiefe und, selbst bei großer Länge der Angelschnur, eine Erleichterung des Angelns feststellen. In diesem Fall werden Fäden, die sich aus ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen zusammensetzen, unter Ausbildung einer geflochtenen Angelschnur für eine Wurfangel (Dotsuki-shikake) geflochten. Die Angelschnur wird mit unterschiedlichen Farbstoffen bei jeweils einer konstanten Länge behandelt, und dadurch erhält man eine verkaufsfähige Multi-color-Angelschnur. Das Flechten der aus ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebauten Fäden wird vorgenommen, um die Festigkeit der Angelschnur zu erhöhen, und das Mehrfachfärben wird durchgeführt, um sicherzustellen, daß die genaue Lottiefe vorliegt.

Wie schon erwähnt wird die aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebaute Angelschnur mit unterschiedlichen Farbstoffen bei jeweils einer konstanten Länge nach dem Flechten farbbehandelt, so daß die in der Wurfangel verwendbare Angelschnur hergestellt werden kann. Bei der Farbbehandlung wird ein Fluoreszenzfarbstoff zum Erhöhen der Sichtbarkeit verwendet. Die aus ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebaute Angelschnur ist jedoch schwierig mit üblichen bekannten Färbezusammensetzungen zu färben, und zwar aufgrund der schlechten Anfärbbarkeit des ultra-hochmolekulargewichtigen Polyethylens. Falls die Färbezusammensetzung sich aus einem Bindeharz und einem darin dispergierten Pigment aufbaut, dann findet mit großer Wahrscheinlichkeit ein unerwünschtes Ausbluten der Färbezusammensetzung statt wegen der schwachen Anhaftungskraft des Binderharzes an das ultrahochmolekulargewichtige Polyethylen, und infolgedessen wird der Körper oder die Kleidung des Fischers mit der ausgebluteten Überzugszusammensetzung verschmutzt. Darüber hinaus ergibt ein wiederholtes Aufwinden der Angelschnur unvorteilhafterweise einen Farbübergang zwischen anliegenden überlappenden Teilen der Angelschnur. Weiterhin, wenn die Angelschnur aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen, die mit der Färbezusammensetzung farbbehandelt wurde, durch Führungsteile, die längs einer Angelrute angeordnet sind, hindurchläuft, dann erfolgt die Zufuhr der Angelschnur durch die Führungsteile oder das Ablaufen der Angelschnur von der Spule ungleichmäßig oder instabil. Weil außerdem die Farbstoffzusammensetzung ein organisches Lösungsmittel enthält, tritt das Problem auf, das eine Giftigkeit gegenüber dem menschlichen Körper bei der Herstellung und eine Umweltverschmutzung aufgrund des Ausschwitzens des organischen Lösungsmittels eintritt.

Wird zur Verbesserung der Sichtbarkeit der Angelschnur ein Fluoreszenzpigment verwendet, dann muß das Fluoreszenzpigment in einer großen Menge im Vergleich zu einem üblichen Pigment verwendet werden, um eine klare Fluoreszenzfarbe zu ergeben, wodurch sich die vorerwähnten Probleme wiederum ergeben.

Als Ergebnis von intensiven Untersuchungen durch den Erfinder, die vorerwähnten Probleme zu lösen, wurde nun gefunden, daß man durch die Verwendung einer Färbezusammensetzung, die erhalten wurde durch Zugabe zu einem wäßrigen System, eines Pigmentes, eines Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder eines Polymers auf Methacrylsäurebasis mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von −40°C bis −10°C und einem Terpentinharzderivat in einer solchen Menge, daß das Gewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem auf . Acrylsäure aufgebauten Polymer und/oder auf Methacrylsäure aufgebauten Polymer in einem Bereich von 1:10 bis 1:1 liegt und die Gesamtmenge des auf Acrylsäure aufgebauten Polymers und/oder auf Methacrylsäure aufgebauten Polymers und des Terpentinharzderivates in einem Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigmentes liegt, ein ultra-hochmolekulargewichtiges Polyethylen befriedigend mit hoher Klarheit gefärbt werden kann, und bei dessen Verwendung als Angelschnur das erhaltene mit der Färbezusammensetzung überzogene ultra-hochmolekulargewichtige Polyethylen eine Angelschnur ergibt mit einer erhöhten Sichtbarkeit, wobei praktisch kein Ausbluten oder Abfärben erfolgt, wobei die Angelschnur glatt durch Führungsteile, die auf einer Angelrute angebracht sind, zugeführt wird und diese durchläuft, und weil die Farbstoffzusammensetzung kein organisches Lösungsmittel enthält, treten auch keine Probleme auf wie eine Giftigkeit gegenüber dem menschlichen Körper und einer Umweltverschmutzung bei dem Färbevorgang. Die vorliegende Erfindung beruht auf dem Auffinden dieser Merkmale.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Farbstoffzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die in der Lage ist, einen Gegenstand mit guter Klarheit zu färben ohne auszubluten und abzufärben, wodurch das Risiko einer Toxizität gegenüber dem menschlichen Körper und einer Umweltverschmutzung bei der Färbebehandlung vermindert wird, weil die verwendete Färbezusammensetzung in einem Nicht-Lösungsmittelsystem verwendet wird und besonders geeignet ist zum Färben einer aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebauten Angelschnur.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, eine Angelschnur zur Verfügung zu stellen, die mit der Farbstoffzusammensetzung überzogen ist, und die gute Gleiteigenschaften hat, wenn sie durch die Führungsteile, die auf einer Angelschnur angebracht sind, gleitet, oder von einer Spule ablaufen gelassen wird.

Um diese Ziele zu erreichen, wird gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung eine Farbstoffzu-

A MARTINE IN

sammensetzung für eine Angelschnur zur Verfügung gestellt, umfassend ein wäßriges Medium, ein Pigment, ein Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder ein Polymer auf Methacrylsäurebasis mit einer Glasübergangstemperatur von  $-40^{\circ}$ C bis  $-10^{\circ}$ C, und einem Terpentinharzderivat, wobei das Gewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem auf Acrylsäurebasis aufgebauten Polymer und/oder auf Methacrylsäurebasis aufgebauten Polymer in einem Bereich von 1:10 bis 1:1 liegt, und der Gesamtgehalt an dem auf Acrylsäurebasis aufgebauten Polymer und/oder auf Methacrylsäurebasis aufgebauten Polymer und dem Terpentinharzderivat in einem Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigmentes, liegt.

Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Färbezusammensetzung für eine Angelschnur zur Verfügung gesteilt, umfassend ein wäßriges Medium, ein Pigment, ein Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder ein Polymer auf Methacrylsäurebasis mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von -40°C bis -10°C, einem Terpentinharzderivat und einem Ethyleniminderivat, wobei das Gewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder dem Polymer auf Methacrylsäurebasis in dem Bereich von 1:10 bis 1:1 liegt, und der Gesamtgehalt an dem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder dem Polymer auf Methacrylsäurebasis und/oder dem Polymer auf Methacrylsäurebasis und dem Terpentinharzderivat in einem Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigmentes, liegt, und der Gehalt an dem Ethyleniminderivat in einem Bereich von 0,01 bis 0,2 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis, liegt.

Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Angelschnur zur Verfügung gestellt, die mit der vorerwähnten Farbstoffzusammensetzung, wie sie in dem ersten und zweiten Aspekt definiert wurde, überzogen ist, wobei die Menge der auf der Angelschnur aufgebrachten Farbstoffzusammensetzung in einem 20 Bereich liegt, der der folgenden Formel (I) entspricht:

 $4D \le W \le 130D \quad (1)$ 

worin D (mm) den Durchmesser der Angelschnur bedeutet, und W (mg) die Menge der Färbezusammensetzung, 25 die auf die Angelschnur mit einer Oberfläche von D mm × 1.000 mm aufgebracht wurde.

Zunächst wird die Farbstoffzusammensetzung für eine Angelschnur gemäß der vorliegenden Erfindung nachfolgend ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäße Farbstoffzusammensetzung umfaßt ein wäßriges Medium, ein Pigment, ein Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder ein Polymer auf Methacrylsäurebasis und ein Terpentinharzderivat. Vorzugsweise 30 enthält die erfindungsgemäße Farbstoffzusammensetzung weiterhin ein Ethyleniminderivat.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Pigment kann hauptsächlich ein organisches Pigment sein. Auch anorganische Pigmente können gewünschtenfalls verwendet werden. Weiterhin kann das für die vorliegende Erfindung verwendbare Pigment eine Mischung aus organischen und anorganischen Pigmenten sein. Beispiele für geeignete organische Pigmente schließen ein Pigmente auf Basis eines Phthalocyaninsäurepolymers, Pigmente auf Basis eines Anthrachinonsäurepolymers, Pigmente auf Basis von Aco-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Indigo-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Chinophthalon-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Isoindolinon-Säure-Polymeren, Pigmente auf Chinazolin-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Dioxazin-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Picolin-Säure-Polymeren, Pigmente auf Basis von Picolin-Säure-Polymeren oder dergl. Alle bekannten organischen Pigmente können bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, und zwar ohne Begrenzung der Art, solange sie eine ausreichende Färbekraft haben. Weiterhin können geeignete organische Pigmente mit einer guten Lichtbeständigkeit selektiv je nach dem gewünschten Farbton bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Typische Beispiele, die nach ihren Farbtönen klassifiziert sind, sind die folgenden:

45

50

Gelb: Gelb, das auf einem Azo-Säure aufgebauten Polymer beruht;

Orange: Azo-Säure aufgebautes-Rot/Azo-Säure aufgebautes Polymer-Gelb;

Rot: Azo-Säure aufgebautes Polymer-Rot;

Grün: Kupfer-Phthalocyanin-Grün;

Blau: Kupfer- Phthalocyanin-Grün/Dioxan; und

Schwarz: Ruß.

Bei der vorliegenden Erfindung kann ebenfalls ein Farbstoff, der eine Fluoreszenzfarbe ergibt, also ein Fluoreszenzpigment verwendet werden. Ein solches Fluoreszenzpigment kann entweder ein organisches oder anorganisches Pigment sein. Beispiele für geeignete anorganische Fluoreszenzpigmente sind Kristallpulver von Salzen von Schwermetallen, wie ZnS(+ Cu) für eine grüne Farbe, Cas(+ Bi) für eine purpurblaue Farbe, und dergleichen. Beispiele für geeignete organische Fluoreszenzpigmente sind organische pigmentartige Lumogenfarben, ein Pigment, das man erhält durch Kombinieren von Fluoreszenzfarbstoff mit plastikartigem Rhodamin B mit einem Acrylpolymer und dergleichen.

Im allgemeinen hat das Fluoreszenzpigment eine große Teilchengröße und wird zu einem Bindeharz in einer relativ großen Menge zugegeben. Infolgedessen neigt eine Angelschnur, bei welcher die Farbzusammensetzung, die sich aus dem Fluoreszenzpigment und dem Bindeharz zusammensetzt, über die Angelschnur unter Ausbildung eines Überzugs aufgebracht wurde, zum Ausbluten oder Abfärben. Dagegen wird in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung selbst dann, wenn die Farbstoffzusammensetzung, die ein solches Fluoreszenzpigment enthält, angewendet wird, findet kein Ausbluten oder Abfärben statt, und man erreicht eine ausgezeichnete Ausblutungs-verhindernde oder Abfärbeverhindernde Wirkung.

Bei der erfindungsgemäßen Farbzusammensetzung dienen das Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das

Polymer auf Methacrylsäurebasis und das Terpentinharzderivat als Fixiermittel für die Pigmentfärbung oder den Pigmentdruck. Verschiedene Harze, wie thermoplastische Harze oder wärmehärtbare Harze, sind bisher als Fixiermittel für die Pigmentfärbung oder das Pigmentdrucken verwendet worden. Bei der vorliegenden Erfindung dagegen ist es erforderlich, daß man als eines der Fixiermittel das Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Polymer auf Methacrylsäurebasis verwendet, um die vorerwähnten Ziele der vorerwähnten Erfindung zu erreichen.

Das Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Polymer auf Methacrylsäurebasis, das als eines der Fixiermittel bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt. Jedes Polymer mit einer wiederkehrenden Einheit an Methacrylsäure oder einer Einheit an Acrylsäure oder mit Einheiten von Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern kann ohne Begrenzung verwendet werden unter Ausbildung eines Homopolymers oder eines Copolymers.

Gibt man das Polymer auf Acrylsäurebasis oder Methacrylsäurebasis zu der Farbzusammensetzung der vorliegenden Erfindung, dann kann das Polymer ein Homopolymer oder ein Copolymer der nachfolgend angegebenen Monomeren (1) bis (3) sein.

(1) Methacrylsäure und/oder Acrylsäure;

A port

15

(2) Ester von Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und Alkanolamin und

(3) Säureamid von Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und 5-Aminobenzotriazol.

Insbesondere ein Copolymer aus den Monomeren (1) und (2) oder ein Copolymer, das sich aus den Monomeren (2) und (3) zusammensetzt, wird bevorzugt. Das heißt, daß ein aus den Monomeren (1) und (2) zusammengesetztes Copolymer amphotere Eigenschaften hat und deshalb sowohl in einer Säure als auch in einer Basis löslich ist, so daß das Copolymer vorteilhafterweise in die Farbstoffzusammensetzung ohne ein oberflächenaktives Mittel eingemischt werden kann. Das aus den Monomeren (2) und (3) zusammengesetzte Copolymer hat die substituierte Benzotriazolgruppe, die in der Lage ist, Ultraviolettstrahlen zu absorbieren, so daß dadurch ein Abbau des Pigmentes aufgrund der Lichteinwirkung wirksam verhindert wird.

Spezielle Beispiele für geeignete Alkanolamine sind Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dipropylethanolamin, Dibutylethanolamin, Dimethylpropanolamin, Dimethylbutanolamin, oder dergleichen. Weiterhin sind spezielle Beispiele für ein geeignetes 5-Aminobenzotriazol die verschiedenen Triazolverbindungen, wie 2-(3'-Methyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-(3',5'-Dimethyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-octyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-octyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-[3',5'-Di-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-[3'-(α,α-Dimethylbenzyl)-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-[3'-(α,α-Dimethylbenzyl)-5'-tert-octyl-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-[3'-tert-Butyl-5'-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-[3'-tert-Octyl-5'-(α,α-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-[3'-tert-Octyl-2'-hydroxyphenyl]-5-aminobenzotriazol, 2-(3'-Nenzyl-2'-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazol, 2-

Bei der Herstellung der Copolymeren werden die jeweiligen Mononeren in den nachfolgend angegebenen Anteilen copolymerisiert. Das heißt, daß bei der Copolymerisation der Monomeren (1) und (2) das Monomere (1) in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des Monomers (2), verwendet werden kann. Im Falle der Copolymersation der Monomeren (2) und (3) kann das Monomer (3) in einer Menge von 3 bis 150 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des Monomers (2) verwendet werden. Weiterhin kann man im Falle der Copolymerisation der Monomeren (1) und (3) das Monomer (1) in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile des Monomers (3) verwenden.

Das Copolymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Copolymer auf Methacrylsäurebasis, das durch die Copolymerisation der Monomeren (1) und (2) oder der Monomeren (2) und (3) erhalten wird, ist bekannt. Man kann diese Copolymeren deshalb nach den Verfahren, wie sie in den japanischen Offenlegungsschriften (KOKAI) Nummern 62-283,144 (1987) und 63-248,863 (1988) beschrieben werden, herstellen.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Polymer auf Methacrylsäurebasis hat eine Glasübergangstemperatur (Tg) von -40°C bis -10°C, vorzugsweise -30°C bis -15°C. Beträgt die Glasübergangstemperatur des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis weniger als 40°C, dann wird die mit der Überzugszusammensetzung überzogenen Angelschnur klebrig, wodurch die Gleitfähigkeit oder die Eignung der Angelschnur durch die Führungsteile längs der Angelrute hindurchzugehen, erheblich verschlechtert wird. Ist andererseits die Glasübergangstemperatur des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis höher als -10°C, dann wird die mit der Farbzusammensetzung überzogene Angelschnur hart, und es findet in erheblichem Maße ein Ausbluten oder Abfärben der Farbstoffzusammensetzung statt, und die Führungsteile längs der Angelrute werden durch die ausgeblutete oder abgefärbte Farbstoffzusammensetzung verschmutzt.

Das Molekulargewicht des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Acrylsäurebasis ist nicht besonders begrenzt. Jedoch liegt das Zahlendurchschnittsmolekulargewicht des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis im allgemeinen im Bereich von 1.000 bis etwa 200.000 und vorzugsweise etwa 50.000 bis etwa 150.000. Das Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Polymer auf Methacrylsäurebasis kann mit einem dritten Monomer wie Styrol, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Alkylester, oder einem Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Hydroxyalkylester copolymerisiert sein. In diesem Fall wird das dritte Monomer in einer Menge von weniger als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die

'wy.

### DE 196 03 293 A1

Herstellung des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis verwendeten Monomeren verwendet. Weiterhin können die Monomeren (1) und (2) in Form von Salzen vorliegen, wie von quaternären Ammoniumsalzen. Die Bildung eines solchen Salzes kann erfolgen, nachdem die Monomeren polymerisiert wurden.

Das als ein weiteres Fixiermittel verwendete Terpentinharzderivat in der vorliegenden erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzung kann ein Terpentinharzester oder ein Terpentinharzphenol sein. Beispiele für geeignete Terpentinharzester sind die Ester, die man erhält durch Veresterung von zwei rohen Terpentinmaterialien, wie Balsamharz, Wurzelkollofinium, Tallölharz, oder ein stabilisiertes rohes Terpentinharzmaterial, das hergestellt wurde, indem man die obigen rohen Terpentinharzmaterialien einer Disproportionierung oder Hydrierung mit einer mehrwertigen Alkohol unterwirft; Ester von polymeren Terpentinharzen und mehrwertigen Alkoholen; Ester, die man erhält durch Verestern eines partiellen Fumarsäuremodifizierten oder Maleinsäure-modifizierten Terpentinharzes, das hergestellt wurde durch eine partielle Modifizierung des rohen Terpentinmaterials mit Fumarsäure oder Maleinsäure mit einem mehrwertigen Alkohol; Ester, die man erhält durch Verestern eines teilweise Fumarsäure-modifizierten oder Maleinsäure-modifizierten disproportionierten Terpentinharzes, erhalten durch partielle Modifizierung der rohen Terpentinharzmaterialien mit Fumarsäure oder Maleinsäure und 15 Disproportionieren des Terpentinharzes des teilweise Fumarsäure-modifizierten oder Maleinsäuremodifizierten Terpentinharzes mit mehrwertigem Alkohol und dergleichen. Beispiele für geeignete Terpentinharzphenole sind thermisch polymerisierte Produkte, die erhalten wurden durch Zugabe von Phenol zu dem Terpentinharzmaterial oder dem stabilisierten rohen Terpentinharzmaterial, worauf man dann das rohe Terpentinharzmaterial, zu dem Phenol gegeben wurde, einer thermischen Polymerisation unterwirft, oder solche Materialien, die 20 erhalten wurden, indem man die thermisch polymerisierten Produkte einer Veresterung unterwirft.

Die für die Veresterung der Terpentinharze verwendeten mehrwertigen Alkohole sind nicht besonders begrenzt und geeignete Beispiele sind für diese mehrwertigen Alkohole Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit und dergleichen.

Der Erweichungspunkt der bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Terpentinharzderivate ist nicht 25 besonders begrenzt und liegt im allgemeinen im Bereich von 70°C bis 160°C, und vorzugsweise 80°C bis 150°C, und noch bevorzugter 90°C bis 130°C.

Das Mischgewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats und des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis, die beide das Fixiermittel der erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzung bilden, kann im Hinblick auf die Eigenschaften des Überzugsfilms, wie Abriebbeständigkeit, Waschechtheit, 30 Gleiteigenschaften und dergl. gewählt werden. Im allgemeinen 1 iegt das Mischgewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder Polymer auf Methacrylsäurebasis im Bereich von 1:10 bis 1:1, und vorzugsweise 1:5 bis 1:2.

Die erfindungsgemäße Farbstoffzusammensetzung kann weiterhin ein Ethyleniminderivat enthalten. In diesem Fall dient das Ethyleniminderivat als Vernetzungsmittel. Ein besonders geeignetes Ethyleniminderivat ist eine Ethylenharnstoffyerbindung, die im wesentlichen wasserunlöslich ist, und die man erhält durch Umsetzen eines Harnstoffvorpolymers mit endständigen Isocyanatgruppen mit Ethylenimin.

Eine solche Ethylen-Harnstoffverbindung ist bekannt. Man kann somit die Ethylen-Harnstoffverbindung nach Verfahren herstellen, wie sie in der japanischen Patentanmeldung (KOKOKU) Nr. 55-21,780 (1980) in nachfolgender Weise beschrieben wird. Das heißt, daß eine überschüssige Menge eines organischen Polyisocyanats zu einem Hydroxylendgruppen enthaltenden Polyol gegeben wird und umgesetzt wird, wobei man ein Urethan-Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen erhält. Zu dem so erhaltenen Urethan-Prepolymer gibt man Ethylenimin in einer Menge, die den endständigen Isocyanagruppen äquivalent ist, zu und dann setzt man beide bei einer Temperatur von 40°C bis 70°C während 2 bis 4 Stunden um.

Die bei der Herstellung des Urethan-Prepolymers verwendete Polyolkomponente kann verschiedene Polyester-Polyolverbindungen einschließen, wie man sie durch Umsetzen von Alkylendiol mit einer aliphatischen Dicarbonsäure erhält, oder andere Polyole. Die zur Herstellung des Urethan-Prepolymers geeignete Polyisocyanatkomponente schließt aliphatisches Diosocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat, oder andere Polyisocyanate ein. Ein solches Urethan-Prepolymer kann man nach allgemein bekannten Methoden herstellen.

Falls das Ethyleniminderivat in der Farbstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, dann 50 wird das Ethyleniminderivat in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-Teile, und vorzugsweise 0,01 bis 0,15 Gew.-Teilen, bezogen auf einen Gewichtsteil des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis verwendet.

Im einfachsten Falle werden die vorerwähnten jeweiligen Rohmaterialien in Wasser als Dispergiermittel zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion dispergiert. Praktisch wird beispielsweise eine Dispersion des Pigmentes hergestellt, indem man ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel als Dispergiermittel verwendet, wobei die erhaltene nichtionische Dispersion einen Feststoffgehalt von 25 bis 45 Gew.-% und eine pH-Wert von 7,5 bis 9,5 hat. Die Dispersion des Polymers auf Acrylsäurebasis und/oder des Polymers auf Methacrylsäurebasis kann in Form einer anionischen Dispersion vorliegen und hat im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-% und einen pH-Wert von 6,8 bis 7,2, und vorzugsweise ungefähr 7. Weiterhin kann das Terpentinharzderivat in Wasser zur Herstellung einer anionischen Dispersion mit im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-% und einem pH-Wert von 5,8 bis 6,2, vorzugsweise etwa 6, dispergiert werden, und das Ethyleniminderivat kann in Wasser zur Herstellung einer anionischen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 25 Gew.-% und einem pH-Wert von 9,3 bis 9,7, vorzugsweise etwa 9,5, dispergiert werden.

Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersion der Ethylenharnstoffverbindung, wie sie in der japanischen 65 Veröffentlichung (KOKOKU) Nr. 55-21,780 (1980) beschrieben wird, wird es bevorzugt, daß die wäßrige Dispersion der Ethylenharnstoffverbindung in Gegenwart eines Emulgiermittels hergestellt wird, das erhalten wurde durch Umsetzen einer Polyethylenoxidverbindung mit endständigen Hydroxylgruppen mit einer organischen



Polyisocyanatverbindung, wobei die organische Polyisocyanatverbindung in einer Menge von nicht weniger als einer äquimolaren Menge in Bezug auf die Polyethylenoxidverbindung verwendet wird, und die endständigen Isocyanatgruppen des Reaktionsproduktes mit einer Schutzgruppe geschützt werden.

Die bei der Herstellung des vorerwähnten Emulgiermittels verwendete Polyethylenoxidverbindung kann man herstellen, indem man Alkylenoxid, wie Ethylenoxid, einer Additionsreaktion mittels eines Initiators unterwirft, z. B. Alkoholen, wie Ethylenglykol, Aminen und Aminoverbindungen. Die Polyethylenoxidverbindung hat im allgemeinen ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000. Die mit der vorerwähnten Polyethylenoxidverbindung umzusetzende organische Polyisocyanatverbindung schließt beispielsweise Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Xyloldiisocyanat und dergl. ein. Die maskierte Verbindung schließt beispielsweise solche ein, wie sie zum Maskieren im allgemeinen für Isocyanatgruppen verwendet wird, z. B. ε-Caprolactam, Phenol und dergl.

Die wäßrige Dispersion der Ethylenharnstoffverbindung, bei welcher das vorerwähnte Emulgiermittel verwendet wird, stellt man wie folgt her: 3 bis 100 Gew.-Teile und vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-Teile des Emulgiermittels und 100 Gew.-Teile der Ethylenharnstoffverbindung werden vermischt, und die erhaltene Mischung wird gleichmäßig bei einer Temperatur von 5°C bis 30°C und vorzugsweise 20°C bis 30°C unter Verwendung eines Mischers weitervermischt, und dazu gibt man dann allmählich tropfenweise 500 bis 800 Gew.-Teile Wasser in die erhaltene gleichförmige Mischung unter Rühren bei einer Temperatur von 5°C bis 20°C, und vorzugsweise 15°C bis 20°C, wobei man eine Rührvorrichtung, wie einen Homomixer, verwendet und man eine wäßrige Dispersion erhält. Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersion kann nicht nur die Ethylenharnstoffverbindung sondern auch das Emulgiermittel wärmebehandelt werden, so daß beide dieser Komponenten einer Vernetzungsreaktion unterliegen und als Ergebnis dann irgendeine Arbeitsweise, wie Seifen, nicht erforderlich ist, um einen Rückstand aus dem Emulgiermittel aus der erhaltenen Dispersion zu entfernen.

Bei der erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzung beträgt der Anteil an dem Fixiermittel 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigments. Bei der Verwendung eines Fluoreszenzpigments wird das Fixiermittel vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 3,0 Gew.-Teilen, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigments, verwendet unter Berücksichtigung des Farbtons der Farbstoffzusammensetzung.

Nachfolgend wird die Angelschnur, die mit der erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzung überzogen ist, erläutert.

Die vorerwähnte Farbstoffzusammensetzung ist zum Färben einer Angelschnur, die aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebaut ist, geeignet. Genauer gesagt wird die Farbstoffzusammensetzung zum
Färben der gesamten Länge der aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebauten Angelschnur
verwendet, die besonders in einer Wurfangel (Dotuki-shikake) verwendet wird. Durch die Verwendung der
erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzung erhält man eine ausgezeichnete Angelschnur aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen, die mit verschiedenen Farbtönen bei jeweils einer konstanten Länge gefärbt ist.

Das für die Angelschnur verwendete ultrahochmolekulargewichtige Polyethylen hat ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von nicht weniger als 500.000 und vorzugsweise nicht weniger als 1.000.000. Ein ultra-hochmolekulargewichtiges Polyethylen, das mit nicht mehr als 5 mol-% Propylen, Butylen, oder dergl. copolymerisiert wurde, kann für die Angelschnur verwendet werden. Die für die Angelschnur der vorliegenden Erfindung verwendbaren Fäden aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen kann man nach den Methoden herstellen, wie sie beispielsweise in den japanischen Offenlegungsschriften (KOKAI) Nummern 55-5,228 (1980), 55-14,245 (1980), 55-107,506 (1980) und 59-130,313 (1984) beschrieben werden, wobei diese Angelschnur eine hohe mechanische Festigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul aufweist.

Die Stärke der erfindungsgemäßen Angelschnur liegt in geeigneter Weise in einem Bereich von 0,5 bis 20 Denier (d), und vorzugsweise 1 bis 5 Denier (d). Die Fäden der erfindungsgemäßen Angelschnur haben eine Zugfestigkeit von nicht weniger als 15 g/d, und vorzugsweise nicht weniger als 20 g/d, eine Knotenfestigkeit von nicht weniger als 10 g/d, und vorzugsweise nicht weniger als 15 g/d und ein Anfangsmodul von nicht weniger als 500 g/d, und vorzugsweise nicht weniger als 800 g/d.

Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die Menge (Wmg) der auf die Angelschnur aufgetragenen Farbstoffzusammensetzung in geeigneter Weise in einem Bereich, der der Formel (I) entspricht, und vorzugsweise der nachfolgenden Formel (11):

 $4D \le W \le 130D$  (I)

 $6D \le W \le 100D \quad (II)$ 

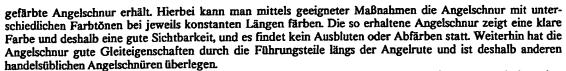
(worin D (mm) der Durchmesser der Angelschnur bedeutet, und W (mg) ist die Menge der Farbstoffzusammensetzung, die auf die Angelschnur mit einer Oberfläche D mm × 1.000 aufgebracht wurde.)

Beträgt die Menge der Überzugszusammensetzung, wie sie auf die Angelschnur mit einer Oberfläche von d mm × 1.000 mm aufgebracht wurde, weniger als 4D mg, dann erzielt man keine klare Färbung, und die Sichtbarkeit der Angelschnur wird unzureichend. Wenn andererseits die Menge der aufgetragenen Farbstoffzusammensetzung auf die Angelschnur mit einer Oberfläche von D mm × 1.000 mm 130D mg übersteigt, wird die Angelschnur hart, und das Überzugsharz blättert von der Oberfläche der Angelschnur ab, und die Gleiteigenschaften der Angelschnur durch die Führungsteile auf der Angelrute verschlechtern sich.

Das Verfahren zum Aufbringen der Überzugszusammensetzung auf die Oberfläche der Angelschnur verläuft wie folgt. Die Angelschnur aus dem ultra-hochmolekulargewichtigen Polyethylen wird in ein die Farbstoffzusammensetzung enthaltendes Bad etwa eine Sekunde oder etwas länger eingetaucht. Anschließend wird die Angelschnur bei einer Temperatur von 80°C bis 130°C für wenigstens 90 Sekunden getrocknet, wobei man die

#### 196 03 293 A1 DE

· · · · ·



Die gemäß der vorliegenden Erfindung mit der Farbstoffzusammensetzung beschichtete Angelschnur hat vorzugsweise den nachfolgend beschriebenen Aufbau. Ein geeigneter Aufbau für die Angelschnur ist (1) ein Faden, den man erhält, indem man eine Überzugsschicht auf ein Faserbündel mit einer Gesamtstärke von 50 bis 350 Denier (d) ausbildet, (2) ein Faden, den man erhält, indem man eine Überzugsschicht auf eine Litze, die aus 5 bis 20 Faserbündeln, wie sie jeweils bei (1) verwendet werden, aufbringt, und (3) ein Faden, den man erhält, indem 10 man zunächst eine überzugsschicht auf jedem Faserbündel ausbildet und dann 5 bis 20 Faserbündel zu einer Litze verabeitet.

Die erfindungsggemäße Farbstoffzusammensetzung wird auf die aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen aufgebaute Angelschnur aufgetragen, und die so erhaltene gefärbte Angelschnur zeigt eine verbesserte Sichtbarkeit und gute Gleiteigenschaften durch die Führungsglieder auf der Angelrute. Weiterhin kann man die 15 erfindunsgemäße Farbstoffzusammensetzung in Form eines Nichtlösungsmittel-Systems verwenden, und deswegen kann das Überzugsverfahren ohne jegliche Toxizität gegenüber dem menschlichen Körper und ohne Umweltverschmutzung durchgeführt werden. In besonderer Weise ist die erfindungsgemäße Farbstoffzusammensetzung zum Färben einer aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen zusammengesetzten Angelschnur geeignet.

#### Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird ausführlich in den Beispielen beschrieben. Diese Beispiele sind nur beschreibend und begrenzen die Erfindung nicht, und selbstverständlich sind weitere Modifizierungen und Veränderun- 25 gen möglich, ohne vom Geist und Umfang der Erfindung abzuweichen.

Zunächst werden die in den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbei spielen verwendeten Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Farbstoffzusammensetzung erläutert.

> **Pigment** 30

20

60

65

Die nachfolgenden im Handel erhältlichen Pigmente, die jeweils ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel enthielten, wurden verwendet.

				35
<u>Farbton</u>	<u>Bestandteil</u>	<u>Feststoffgehalt</u> (Gew%)	<u>pH-Wert</u>	
Rot	Polymer auf	32,5	9,2	
	Basis eines Azo-Säure-Rots			40
Fluores- zenz-Rot	Mischung aus (1),(2) und (3	<b>4</b> 0,0	6,5	45
				45
(Anmerkun	g)			
(1):	Benzoesăure 2-[6-(e	thylamino)-3-(ethy	ylimino)-2,	50
	7-dimethyl-3H-xanth	en-9-yl]-methylest	cer-Mono-	50
	hydrochlorid;			
(2):	Benzimidazolium 2-[	7-(diethylamino(-2	2-imino-2H-	
	1-benzopyran-3-yl]-	1,3-dimethyl-Trich	nlorzinkat (1);	55
und				
(3)	Ethanaminium N-[6-(	diethylamino)-9-[2	2-(methoxy-	<b>50</b>

Fixiermittel I (Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder Polymer auf Methacrylsäurebasis)

(T-4)-Tetrachlorzinkat (2-)(2:1).

Fixiermittel (1): Eine anionische Dispersion, die sich zusammensetzt aus einem Polymer auf Acrylsäurebasis

carbonyl) phenyl] -3H-xanthen-3-yliden] -N-ethyl,

a isy.

15

40

55

und/oder einem Polymer auf Methacrylsäurebasis und Wasser als Dispergiermittel mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,0 (Handelsname: Binder 783, hergestellt von Dainippon Seika Co, Ltd.).

Fixiermittel (2): Eine anionische Dispersion, die sich zusammensetzt aus einem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder einem Polymer auf Methacrylsäurebasis und Wasser als Dispergiermittel mit einem Feststoffgehalt von 55,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,0 (Handelsname: AE-331, hergestellt von Nippon Gohsei Gomu Co., 141)

Fixiermittel (3): Eine anionische Dispersion, die sich zusammensetzt aus einem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder einem Polymer auf Methacrylsäurebasis und Wasser als Dispergiermittel mit einem Feststoffgehalt von 51,4 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,0 (Handelsname: AE-200, hergestellt von Nippon Gohsei Gomu Co.,

Fixiermittel (4): Eine anionische Dispersion, die sich zusammensetzt aus einem Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder einem Polymer auf Methacrylsäurebasis und Wasser als Dispergiermittel mit einem Feststoffgehalt von 39,0 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,0 (Handelsname: EK-1005, hergestellt von Saiden Kagaku Co., Ltd.).

#### Fixiermittel II (Terpentinharzderivat)

Als Fixiermittel II wurde eine anionische Dispersion verwendet, die sich zusammensetzte aus einem stabilisierten Terpentinharzester mit einem Erweichungspunkt von 100°C und Wasser als Dispergiermittel. Die anionische Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 50,5 Gew.-% und einen pH-Wert von 6,0 (Handelsname: E-720, hergestellt von Arakawa Kagaku Kogyo Co., Ltd.).

#### Vernetzungsmittel (Ethylenharnstoffverbindung)

Eine anionische Dispersion einer Ethylenharnstoffverbindung wurde hergestellt nach dem in Beispiel 1 der japanischen Patentveröffentlichung (KOKOKU) Nr. 55-21,780 (1980) beschriebenen Verfahren. Die anionische Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und einen pH-Wert von 9,5 und wurde hergestellt durch Vermischen der Ethylenharnstoffverbindung mit dem Emulgiermittel, wie sie beide ausführlich nachfolgend beschrieben werden, miteinander mit einem Gewichtsverhältnis von 5-1 bei einer Temperatur von 30°C, worauf man dann die erhaltene Mischung unter Zugabe von Wasser mit einer Temperatur von 20°C in einem Mischverhältnis von 1,5 Gew.-Teilen, bezogen auf einen Gewichtsteil der Mischung, emulgierte.

#### Ethylenharnstoffverbindung

Die Ethylenharnstoffverbindung wurde hergestellt durch Umsetzen von Ethylenimin mit einem Isocyanat-Endgruppen enthaltenden Urethanprepolmyer, das erhalten wurde durch Umsetzen von Hydroxyadipat (unter Verwendung von 1,6-Hexandiol) mit einer endständigen Hydroxylgruppe von 130 mit einer Überschußmenge von Hexamethylendiisocyanat.

#### Emulgiermittel

Das Emulgiermittel wurde hergestellt durch Umsetzung von ε-Caprolactam mit einem Isocyanat-endgruppenhaltigen Prepolymer, das erhalten wurde durch Umsetzen eines gemischten Alkylenoxids (Gewichtsverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid war 9:1) mit einem Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht von 2.000 mit Xyloldiisocyanat.

#### Probe, die mit der Farbstoffzusammensetzung überzogen werden soll

Unter Verwendung einer Faser aus ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen (Handelsname: DYENEA-MA SK-60, hergestellt von Toyo Boseki Co., Ltd.) wurde eine Litze mit einer Fadengröße Nr. 2 und einem scheinbaren Durchmesser von 0,233 mm hergestellt, indem man vier Fäden aus der ultra-hochmolekulargewichtigen Polyethylenfaser mittels einer Klöppelspitzenmaschine flocht.

Die Angelschnur, die mit den aus den vorerwähnten Ausgangsmaterialien hergestellten Farbstoffzusammensetzung überzogen wurde, wurde hinsichtlich verschiedener Eigenschaften bewertet.

#### Bewertung und Bedingungen hierfür

#### (1) Abriebbeständigkeit

Ein zu 100% aus Baumwolle aufgebautes Gewebe wurde um ein zylindrisches Werkstück gelegt. Die Probe der Angelschnur wurde in Kontakt mit dem Gewebe mit einer Belastung von 5 kg gebracht und einem Abrieb-Reibetest unter trocknen Bedingungen unterworfen, wobei jeder Schlag 100 mm war und die Geschwindigkeit 60 Zyklen (wiederholte Schläge) pro Minute war. Der Grad des Abriebs von der Probe der Angelschnur wurde mit einer solchen verglichen, die nicht einem Abrieb-Reibetest unterworfen wurde. Die Bewertung erfolgte in fünf nachfolgend erläuterten Klassen. Die erhaltenen Ergebnisse aus einer visuellen Beobachtung der Testproben wurde von 10 statistisch ausgewählten Prüfern, bei denen das Verhältnis von Männern zu Frauen 50% war, durchgeführt.

Bewertung	Oberflächenbedingung	
5: 4: 3: 2: 1:	Kein Abrieb erfolgte Es erfolgte nahezu kein Abrieb Ein geringer Abrieb erfolgte Erheblicher Abrieb erfolgte Sehr starker und vollständiger Abrieb erfolgte	5

Von diesen Bewertungen können Angelschnüre, bei denen die Bewertungen 4 und 5 sind, in der Praxis 10 verwendet werden.

#### (2) Waschechtheit

Drei Probeflüssigkeiten, nämlich Wasser mit einer Temperatur von 25°C, ein künstliches Seewasser mit einer Temperatur von 30°C und eine Detergenslösung (wäßrige Lösung, erhalten durch Auflösen von 10 Vol-% eines 27 Gew.-% oberflächenaktives Mittel in Wasser enthaltenen Detergenses) mit einer Temperatur von 25°C wurden zunächst hergestellt. Ein Gewichtsteil der Testprobe der Angelschnur wurde in 50 Gew.-Teilen der jeweiligen Testflüssigkeiten eingetaucht und 30 Minuten mittels eines Rührers gerührt. Die jeweiligen Testproben wurden untersucht und im Hinblick auf den Abrieb des farbigen Überzugs in gleicher Weise wie oben bewertet. Die Bewertung erfolgte in den fünf nachfolgend angebenen Stufen. Es wurde eine visuelle Untersuchung vorgenommen mittels 10 statistisch ausgesuchter Prüfer, bei denen das Verhältnis von Männern zu Frauen 50% war.

Bewertung	Oberflächenbedingung	25
5:	Kein Abrieb erfolgte	
4:	Es erfolgte nahezu kein Abrieb	
3:	Ein geringer Abrieb erfolgte	20
2:	Erheblicher Abrieb erfolgte	30
1:	Sehr starker und vollständiger Abrieb erfolgte	

35

Angelschnüre, bei denen die Bewertung im Bereich von 4 und 5 liegt, sind für praktische Zwecke geeignet.

#### (3) Gleiteigenschaft

19 keramische Führungsteile wurden auf eine Angelrute mit einer Länge von 250 cm in Abständen von 35 cm (Aufwickelspule, Führungsinnendurchmesser: 5 mm), 15 cm (Zwischenteil, Führungsinnendurchmesser: 3 mm) und 1,5 cm (Spitze, Innendurchmesser: 2 mm) angebracht, so daß sich die Zwischenräume stufenweise von der Aufwickelspule bis zur Spitze der Angelrute verringerten. Die als Testprobe verwendete Angelschnur ließ man durch die Führungsteile laufen, und daran wurde ein Gewicht von 5 kg am Endteil befestigt, und die Angelschnur hing von der Spitze der Angelrute herab. Die Angelrute wurde manuell von der Spule ablaufengelassen, um die Gleiteigenschaften der Angelschnur zwischen den Gleitteilen zu bewerten. Die Bewertung der Gleiteigenschaften erfolgte organoleptisch durch 10 statistisch ausgesuchte Prüfer in einem Verhältnis von männlichen zu 45 weiblichen von 50%. Weiterhin wurde das Fallen des Angelhakens von den Prüfern beobachtet. Die Bewertung wurde hinsichtlich der drei folgenden Noten vorgenommen.

Bewertung	Gleiteigenschaften	50
A:	Glattes Ablaufen der Angelschnur und glattes Eintauchen des Angelhakens	•
B:	Eine leichte Spannung machte sich beim Ablaufen der Angelschnur bemerkbar und das Fallen des Hakens trat nur periodisch ein	
C:	Ungleichmäßige Zuführung der Angelschnur und ungleichmäßiges Fallen des Angelhakens	55

Nur eine Angelschnur mit der Bewertung A kann in der Praxis verwendet werden.

#### (4) Sichtbarkeit

Eine Angelschnur als Testprobe wurde in Front eines weißen Bootes suspendiert und visuell von einem Punkt, der 10 m von dem Boot entfernt war, beobachtet. Die visuelle Beobachtung wurde von 10 Prüfern, die statistisch ausgewählt wurden, und eine visuelle Sehkraft von 1,2 bis 1,5 hatten, durchgeführt. Die visuelle Beobachtung wurde zweimal für jede der Testproben mit einer Beleuchtungsintensität von 800 Lux und 20 Lux durchgeführt. Die Ergebnisse der visuellen Beobachtung wurden in drei Bewertungen, wie sie nachfolgend angegeben sind, 65 eingeteilt.

Bewertung Visuelle Beobachtung

A: Klar erkennbar B: Erkennbar

5

10

20

25

30

35

40

50

55

65

C: Nicht klar erkennbar

Angelschnüre mit den Bewertungen A und B sind für die Praxis geeignet.

#### Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 10

Die oben hergestellten jeweiligen Dispersionen enthalten das Pigment, das Polymer auf Acrylsäurebasis und/oder das Polymer auf Methacrylsäurebasis, das Terpentinharzderivat und das Vernetzungsmittel wurden abgewogen und miteinander vermischt. Anschließend wurde zu den Mischdispersionen Wasser gegeben, wobei man verschiedene Farbstoffzusammensetzungen, wie sie in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 gezeigt werden, erhielt. Unter Verwendung dieser Farbstoffzusammensetzungen wurden Fasern aus ultra-hochmolekulargewichtigem Polyethylen (Stärke Nr. 2) einem Farbtest unter den nachfolgenden Bedingungen unterworfen.

#### Bedingungen für den Farbtest

Verweilzeit im Bad: Nicht weniger als 1 Sekunde

Trockentemperatur: 110°C bis 130°C

Trockenzeit: Nicht weniger als 90 Sekunden

Im einzelnen wurden die Fasern aus dem ultrahochmolekulargewichtigen Polyethylen in jeweils konstanten Längen mit unterschiedlichen Farbtönen gefärbt. Die Menge der auf die Angelschnur aufgebrachten Farbstoffzusammensetzung wurde bestimmt, indem man das Gewicht der unbeschichteten Angelschnur mit einer Länge von 1 m von der Angelschnur in der gleichen Länge, die mit der Überzugsbeschichtung überzogen war, abzog.

Tabelle 1

	Bespiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergl beisp. 1	Vergl beisp. 2	5
Fixiermittel Konzentration v. von Acrylharz (%)	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	
Tg d. Acrylharzes	-25°C	-20°C	-20°C	-45°C	-4°C	10
Art d. Acrylharzes (Fixiermittel Mr.)	2	1	1	3	4	
Konzentration d. Terpentinharzes (%)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	15
Konzentration d. Fixiermittels (%)	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	
Konzentration d. Vernetzungsm. (%)	-	-	1,0	-	-	20
Pigment Farbton  Konzentration d. Pigments (%)	Pluores- zenz 15,5	Fluores- zenz 15,5	Fluores- zenz 15,5	Fluores- zenz 15,5	Fluores- zenz 15,5	25
Verhältnis von Fixierm./Pigment	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	
Menge d.überzogenen Zusammensetzung (mg)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	30
Abriebbeständigk.	5	5	5	3	2	35
Waschechtheit Wasser (25°C)	5	5	5	3	2	
Künstl. Seewasser (30°C)	5	5	. 5	3	2	40
Detergenslösung (25°C)	4	4	5	2	2	
Gleiteigenschaften	A	A	A	A	В	
Sichtbarkeit 800 Lux 20 Lux	A A	A A	A A	A A	. A	45

Tabelle 2

		Bespiel 4	Beispiel 5	Vergl beisp. 3	Vergl beisp. 4
5				Dezap. 3	DOLOG. 1
	Fixiermittel Konzentration v. von Acrylharz (%)	11,2	11,2	11,2	11,2
10	Tg d. Acrylharzes	-25°C	-20°C	-45°C	-4°C
	Art d. Acrylharzes (Fixiermittel Nr.)	2	1	3	4
15	Konzentration d. Terpentinharzes (%)	4,0	4,0	4,0	4,0
	Konzentration d. Fixiermittels (%)	15,2	15,2	15,2	15,2
20	Konzentration d. Vernetzungsm. (%)	_	-	-	-
25	<u>Piqment</u> Farbton	Rot	Rot	Rot	Rot
	Konzentration d. Pigments (%)	1,5	1,5	1,5	1,5
30	Verhältnis von Fixierm./Pigment	10,1/1	10,1/1	10,1/1	10,1/1
	Menge d.überzogenen Zusammensetzung (mg)	2,0	2,0	2,0	2,0
35	Abriebbeständigk.	5	5	3	3
	Waschechtheit Wasser (25°C)	5	5	3	2
40	Künstl. Seewasser (30°C)	5	5	3	2
	Detergenslösung (25°C)	4	4	2	2
45	Gleiteigenschaften	A	A	С	В
50	Sichtbarkeit 800 Lux 20 Lux	A B	A B	A B	A B
-					

Tabelle 3

	Vergl beisp. 5	Vergl beisp. 6	Vergl beisp. 7	Vergl beisp. 8	5
Fixiermittel Konzentration v. von Acrylharz (%)	11,2	11,2	11,2	11,2	10
Tg d. Acrylharzes	-20°C	-20°C	-20°C	-20°C	
Art d. Acrylharzes (Fixiermittel Nr.)	1	1	1	1	15
Konzentration d. Terpentinharzes (%)	4,0	4,0	4,0	4,0	
Konzentration d. Fixiermittels (%)	15,2	15,2	15,2	15,2	20
Konzentration d. Vernetzungsm. (%)	-	-	-	-	
<u>Pigment</u> Farbton	Fluores- zenz	Fluores- zenz	Fluores- zenz	Fluores- zenz	25
Konzentration d. Pigments (%)	40	0,9	40	0,9	
Verhältnis von Fixierm./Pigment	0,38/1	16,9/1	0,38/1	16,9/1	30
Menge d.überzogenen Zusammensetzung (mg)	13,5	13,5	2,0	2,0	35
Abriebbeständigk.	2	5	2	5	
Waschechtheit Wasser (25°C)	2	5	2	5	40
Kûnstl. Seewasser (30°C)	2	5	2	5	
Detergenslösung (25°C)	2	4	2	4	45
Gleiteigenschaften	В	A	В	A	
Sichtbarkeit 800 Lux 20 Lux	A A	υυ	A B	CC	50

Tabelle 4

	Vergleichsbeispiel 9	Vergleichsbeispiel 10
Fixiermittel Konzentration v. von Acrylharz (%)	11,2	11,2
Tg d. Acrylharzes	-20°C	-20°C
Art d. Acrylharzes (Fixiermittel Nr.)	1	1
Konzentration d. Terpentinharzes (%)	4,0	4,0
Konzentration d. Fixiermittels (%)	15,2	15,2
Konzentration d. Vernetzungsm. (%)	-	-
<u>Piqment</u> Farbton	Fluoreszenz	Fluoreszenz
Konzentration d. Pigments (%)	15,5	15,5
Verhältnis von Fixierm./Pigment	1/1	1/1
Menge d.überzogenen Zusammensetzung (mg)	34,0	0,8
Abriebbeständigk.	3	4
Waschechtheit Wasser (25°C)	3	4
Künstl. Seewasser (30°C)	3	3
Detergenslösung (25°C)	2	. 2
Gleiteigenschaften	В	A
Sichtbarkeit 800 Lux 20 Lux	A A	c c
	Ī	I

#### Patentansprüche

 Farbstoffzusammensetzung f
ür eine Angelschnur, umfassend: ein w
äßriges Medium;

ein Pigment;

ein Polymer auf Acrylsäurebasis, ein Polymer auf Methacrylsäurebasis oder eine Mischung davon mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von -40°C bis -10°C und ein Terpentinharzderivat,

wobei das Gewichtsverhältnis des Terpentinharzderivats zu dem Polymer auf Acrylsäurebasis, dem Polymer auf Methacrylsäurebasis, der Mischung davon, in einem Bereich von 1:10 bis 1:1 liegt, und der Gesamtgehalt an dem Polymer auf Acrylsäurebasis, dem Polymer auf Methacrylsäurebasis, oder der Mischung davon, und dem Terpentinharzderivat im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Pigmentes, liegt.

2. Farbstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, die weiterhin ein Ethyleniminderivat enthält, wobei der Gehalt an dem Ethyleniminderivat in einem Bereich von 0,01 bis 0,2 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gewichtsteil des Polymers auf Acrylsäurebasis, des Polymers auf Methacrylsäurebasis, oder der Mischung

davon, beträgt.

3. Farbstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, in welcher das Polymer auf Acrylsäurebasis, das Polymer auf Methacrylsäurebasis, oder der Mischung davon, ein Polymer ist, aufgebaut aus (1) Acrylsäure, Methacrylsäure, oder einer Mischung davon, und (2) einem Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, oder einer Mischung davon, und Alkanolamin; einem Copolymer, aufgebaut aus (2) einem Ester der Acrylsäure,

Methacrylsäure, oder einer Mischung davon, und Alkanolamin, und (3) einem Säureamid von Acrylsäure,

Methacrylsäure oder einer Mischung davon und 5-Aminobenzotirazol, oder einer Mischung davon.

4. Farbstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 2, in welcher das Ethyleniminderivat eine Ethylenharnstoffverbindung ist.

5. Angelschnur, die mit der im Anspruch 1 angegebenen Farbstoffzusammensetzung beschichtet ist, wobei die Menge der Farbstoffzusammensetzung, die auf der Angelschnur aufgetragen ist, in einem Bereich liegt, welcher der folgenden Formel (I) entspricht

#### $4D \le W \le 130D$ (I)

in welcher D (mm) den Durchmesser der Angelschnur und W (mg) die Menge der Farbstoffzusammensetzung, die auf der Angelschnur mit einer Oberfläche von D mm × 1.000 mm beschichtet ist.

6. Angelschnur gemäß Anspruch 5, wobei die Angelschnur aus einem ultra-hochmolekulargewichtigen Polyethylen aufgebaut ist.

- Leerseite -